

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-105381

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

C09D125/06

C09D 5/29

C09D201/00

(21)Application number : 2000-299571

(71)Applicant : TOYO ALUMINIUM KK

(22)Date of filing : 29.09.2000

(72)Inventor : TAKANO YASUSHI

(54) POWDERED PAINT COMPOSITION AND PAINT FILM THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a powdered paint composition, particularly giving the paint film a metallic feeling, a bright feeling, surface gloss and the like and provide metallic paint film having such properties.

SOLUTION: The objective powdered paint composition includes the pigment that is produced by coating aluminum flakes with at least one of resin layer on their surfaces where part or whole of the outermost surface layer in the resin layers is made of polystyrene resin film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-105381
(P2002-105381A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | データベース(参考) |
|---------------------------|------|----------------|------------|
| C 0 9 D 125/06 | | C 0 9 D 125/06 | 4 J 0 3 8 |
| 5/29 | | 5/29 | |
| 201/00 | | 201/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-299571(P2000-299571)

(22) 出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71) 出願人 399054321

東洋アルミニウム株式会社
大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号

(72) 発明者 高野 靖

奈良県大和高田市旭南町8-10 レオパレス21大和高田第8 105号室

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

Fターム(参考) 4J038 CC041 CC051 CC002 CP081

DB002 DD002 DG002 GA01

GA10 KA15 KA20 MA02 NA01

NA03 NA04 NA11 NA19 PA19

(54) 【発明の名称】 粉体塗料組成物及びその塗膜

(57) 【要約】

【課題】特に、塗膜にメタリック感、光輝感、表面光沢等を与える粉体塗料組成物を提供する。併せて、そのような特性を有するメタリック調塗膜を提供する。

【解決手段】アルミニウムフレークの表面が少なくとも1層の樹脂層によって被覆されてなる顔料を含む組成物であって、当該樹脂層の最表面層の一部又は全部がポリスチレン系樹脂膜である粉体塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルミニウムフレークの表面が少なくとも 1 層の樹脂層によって被覆されてなる顔料を含む組成物であって、当該樹脂層の最表面層の一部又は全部がポリスチレン系樹脂膜であることを特徴とする粉体塗料組成物。

【請求項 2】最表面層の表面積の 80%以上がポリスチレン系樹脂膜である請求項 1 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 3】さらに熱硬化性樹脂粉体を含有する請求項 1 又は 2 に記載の粉体塗料組成物。

【請求項 4】アルミニウムフレーク 100 重量部に対し、ポリスチレン系樹脂膜が 0.1～50 重量部含有されている請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれかに記載された粉体塗料組成物により形成された塗膜であって、X・R i t e による L 値と観測角 (θ) との相関を次式

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$

により近似したとき、 β / α の値が 150 以上であるメタリック調塗膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウムフレークを含有する粉体塗料組成物及びそのメタリック調塗膜に関する。

【0002】

【従来の技術】粉体塗料は有機溶剤を使用しない低公害型塗料として、自動車、家庭電化製品、建材、玩具等の用途に需要が増加しつつある。また、近年の美的意識の向上から、美観に優れたメタリック調の塗膜の需要が高まっており、このような意匠性の高いメタリック調塗膜を与える粉体塗料、即ち粉体メタリック塗料の研究開発が盛んに行われている。

【0003】粉体塗料による塗装では 1 回の塗装で形成される塗膜が厚く、従来の溶剤型塗料のように何度も重ね塗りをする必要がないため、塗装時間を短縮することができる。さらに、塗料中に溶剤を含有しないためピンホールを発生させることがない等の利点も有している。

【0004】上記のような特性を有する粉体塗装では、金属粉末等のメタリック顔料を含有しない粉体塗料の場合には、塗膜特性は良好であり特に問題はない。しかし、メタリック顔料を含有する粉体塗料の場合は、メタリック顔料を基材に対し平行に配列させることが困難となるために色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという問題がある。

【0005】従来開発された粉体メタリック塗料の製造方法には、例えばメルトブレンド法、ドライブレンド法、ボンデッド法等がある（例えば、特開昭 51-137725、特公昭 57-35214、米国特許 4,138,511 等）。

【0006】メルトブレンド法は、メタリック顔料を溶融法、噴霧乾燥法等によりあらかじめ樹脂や着色顔料と十分混練しておく方法である。この方法では、混練工程もしくは粉碎等による粉体塗料の粒度調製工程でメタリック顔料の変形が生じやすい。従って、この方法で調製された粉体塗料を塗装して得られた塗膜の外観はあまり良好ではない。また、粉碎工程においてメタリック顔料の活性な表面が露出し、発火、粉塵爆発等の危険性があるという問題がある。

10 【0007】ドライブレンド法は、樹脂粒子と乾燥してパウダー化されたアルミニウムフレークを混合する方法である。この方法では、メタリック顔料の変性が生じにくいという利点はある。しかし、メタリック顔料に樹脂をコーティングしてパウダー化する必要があり、従来使用している樹脂では塗膜のメタリック感が低下するという問題がある。

20 【0008】ボンデッド法は、ブラシポリッシャー等により粉体塗料樹脂表面にメタリック顔料を付着させる方法である。この方法では、粉体塗料樹脂表面にメタリック顔料を付着させているため、樹脂表面に沿ってメタリック顔料を配向させることができるためメタリック感が得られやすいといわれている。しかし、実際には樹脂表面が必ずしも基材に平行に並ぶわけではなく、塗膜に十分なメタリック感が得られないという問題がある。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】以上のような見地より、塗膜のメタリック感、光輝感、表面光沢等が改善された粉体塗料組成物の開発が強く要請されているものの、そのような粉体塗料組成物は未だ開発されるに至っていない。

【0010】従って、本発明は、特に、塗膜にメタリック感、光輝感、表面光沢等を与える粉体塗料組成物を提供することを主な目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の粉体塗料組成物が上記目的を達成できることを見出し、ついに本発明を完成するに至った。

40 【0012】すなわち、本発明は、下記の粉体塗料組成物及びその塗膜に係るものである。

【0013】1. アルミニウムフレークの表面が少なくとも 1 層の樹脂層によって被覆されてなる顔料を含む組成物であって、当該樹脂層の最表面層の一部又は全部がポリスチレン系樹脂膜であることを特徴とする粉体塗料組成物。

【0014】2. 最表面層の表面積の 80%以上がポリスチレン系樹脂膜である上記項 1 に記載の粉体塗料組成物。

50 【0015】3. さらに熱硬化性樹脂粉体を含有する上記項 1 又は 2 に記載の粉体塗料組成物。

【0016】4. アルミニウムフレーク100重量部に対し、ポリスチレン系樹脂膜が0.1～50重量部含有されている上記項1～3のいずれかに記載の粉体塗料組成物。

【0017】5. 上記項1～4のいずれかに記載された粉体塗料組成物により形成された塗膜であって、 $X \cdot R$ iteによるL値と観測角(θ)との相関を次式
$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma$$
により近似したとき、 β/α の値が150以上であるメタリック調塗膜。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の粉体塗料組成物は、アルミニウムフレークの表面が少なくとも1層の樹脂層によって被覆されてなる顔料を含有し、当該樹脂層の最表面層の一部又は全部がポリスチレン系樹脂膜であることを特徴とする。

【0019】当該アルミニウムフレークとしては、純アルミニウムをフレーク状としたものをはじめ、主成分がアルミニウムである各種合金をフレーク状にしたものを使用することができる。純アルミニウムフレークの場合は、アルミニウム純度は99.3重量%以上であることが好ましい。

【0020】アルミニウムフレークの平均粒径は通常1～100 μ m程度が好ましく、より好ましくは3～50 μ mである。平均厚みは通常0.01～5 μ m程度が好ましく、より好ましくは0.02～2 μ mである。

【0021】また、アルミニウムフレークの表面には、磨砕時に添加する磨砕助剤が吸着していても良い。磨砕助剤としては、例えば脂肪酸（オレイン酸、ステアリン酸等）、脂肪酸アミン、脂肪酸アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物等が挙げられる。これらはアルミニウムフレーク表面の不必要な酸化を防止し、光沢を改善する効果を有する。吸着量は、アルミニウムフレーク100重量部に対し通常2重量部未満であることが好ましい。2重量部以上の場合は、表面光沢が低下するおそれがある。

【0022】更に、アルミニウムフレーク表面に着色顔料層もしくは干渉膜等を形成することにより着色処理のされた着色アルミニウムフレークを用いることもできる。

【0023】アルミニウムフレーク自体は公知の方法で製造できる。例えば、先ずガスアトマイズ法、水アトマイズ法、回転円盤法、メルトスピニング法等によってアルミニウム粉末、好ましくはアルミニウム球状粉に加工し、次に公知のボールミル法で磨砕処理することにより製造できる。

【0024】本発明では、上記方法で製造されたものの他、公知のアルミニウムフレーク又は市販品を使用することができる。

【0025】本発明におけるポリスチレン系樹脂として

は、上記アルミニウムフレークを均一膜で被覆することができるものであれば特に制限されず、公知のものを使用できる。例えば、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン系共重合体樹脂（例えば、スチレン/アクリロニトリル共重合体であるAS樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体であるABS樹脂、エチレン、ブチレン、ブタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の汎用性モノマーとスチレンとの共重合体、汎用性架橋剤とスチレンとの共重合体等）、ジビニルベンゼン、ジビニルベンゼンとスチレンとの共重合体、スチレン/ジビニルベンゼン/その他のモノマーの共重合体等から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。これらの中でも、汎用性架橋剤とスチレンとの共重合体を用いるのが好ましい。上記架橋剤としては、特に一分子中に少なくとも一つのビニル基を含むものが好ましく、例えばポリブタジエン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン等が好ましく使用できる。

【0026】ポリスチレン系樹脂膜は、一般に樹脂層の最表面層の一部又は全部であるが、好ましくは樹脂層の最表面層の表面積の80%以上、より好ましくは100%である。

【0027】ポリスチレン系樹脂膜の被覆量は、アルミニウムフレーク100重量部当たり通常0.1～50重量部程度が好ましく、より好ましくは2～20重量部である。0.1重量部未満の場合は静電粉体塗装時の帯電性が悪くなり塗着効率が低下する場合がある。50重量部を超える場合は、粉体塗装塗膜の輝度が低下するおそれ、もしくは塗膜表面の平滑性が悪化するおそれがある。

【0028】本発明においては、樹脂層は少なくとも1層を有する。即ち、アルミニウムフレーク表面とポリスチレン系樹脂膜との間に必要に応じて、他の樹脂層を設けても良い。例えば、耐薬品性に優れたバリアー性の高い樹脂種で第1層目の被覆を行い、更にその上に第2層目としてポリスチレン系樹脂を被覆することも可能である。

【0029】上記のような多層被覆を施すことにより、塗膜にメタリック感、光輝感、表面光沢を与えると同時に、他の付加的特徴を付与することもできる。例えば、アルミニウムフレーク表面とポリスチレン系樹脂膜との間にポリブタジエン/アクリル系架橋剤共重合体樹脂の被覆をした場合は、耐薬品性、耐水性、耐候性（経時安定性）等を向上させることができる。

【0030】アルミニウムフレーク表面にポリスチレン系樹脂膜を被覆させる方法としては、公知の顔料樹脂被覆技法を使用することができ、樹脂の均一膜を得ることができる方法ならば特に限定されない。例えば、アルミニウムフレークを有機溶剤中に分散したスラリーにスチレンモノマーを添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱しな

がらアゾビスイソブチロニトリル（以下、「AIBN」と略記する。）、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を添加することによりモノマーを重合させてアルミニウムフレーク表面に重合体を析出させる方法がある。

【0031】アルミニウムフレークを分散させる有機溶剤は特に限定されないが、特にポリスチレンを溶解しない溶媒が好ましい。例えばイソパラフィン系溶剤、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、グリセリン、ポリプロピレングリコール等の脂肪族炭化水素、アルコール系溶媒等が挙げられる。これらの中でもイソパラフィン系溶剤が特に好ましいものとして挙げられる。このような溶剤は市販品も使用でき、例えば商品名「メルベユ 20」昭和シェル石油株式会社製を好適に使用することができる。

【0032】上記方法以外にも、樹脂の良溶媒と貧溶媒の沸点の違いを利用してアルミニウムフレーク表面に樹脂を析出させる方法を用いることもできる。この方法は、先ず樹脂の良溶媒と貧溶媒の混合溶媒（樹脂が溶解する組成）に樹脂を溶解させ、その溶液にアルミニウムフレークを分散させる。次にアルミニウムフレークを分散させて得たスラリーを加熱すると、低沸点溶媒である良溶媒が選択的に留去され溶媒組成が樹脂の析出する組成に変化し、アルミニウムフレーク表面に樹脂が析出するというものである。この方法を用いるときは良溶媒の沸点が貧溶媒の沸点より低く、且つその差の大きい組み合わせを選択することが好ましい。また、この方法は前記の方法と異なり重合反応を伴わず、重合に伴う設備を必要としないので好ましい。

【0033】本発明における粉体塗料組成物には、熱硬化性樹脂粉体が含まれることが好ましい。一般に熱硬化性樹脂粉体は、前記ポリスチレン系樹脂膜を有するアルミニウムフレークを被塗装面に固着させるために添加される。該熱硬化性樹脂粉体を添加することにより熱処理後の塗膜の平滑性、機械的強度、耐溶剤性等の塗膜特性を向上させることができる。

【0034】熱硬化性樹脂粉体は加熱により速やかに硬化し、且つアルミニウムフレークを被覆する樹脂膜に影響を及ぼさないものであれば特に制限されない。例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等から選ばれる少なくとも 1 種を用いることが好ましい。これらの熱硬化性樹脂粉体には必要に応じて、硬化剤、分散剤等を添加しても良い。硬化剤としては、特に限定されず公知のもの又は市販品を使用することができ、例えばアミン、ポリアミド、ジシアンジアミド類、イミダゾール類、カルボン酸ジヒドライド、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化ホウ素、アミノ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、トリスエポキシプロピルイソシアヌレート、ブリミド、エポキシ樹脂、その他の二塩基酸類、イミダゾリン類、ヒドrazilド類、イソシアネート化合物等を用いることが好ましい。

また、適宜硬化促進剤を併用することもできる。分散剤としては、特に限定されず公知のもの又は市販品を使用することができ、例えば、磷酸エステル類、アミン類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類等の公知の界面活性剤等を用いることが好ましい。

【0035】上記以外にも、必要に応じて炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク等の各種充填剤、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム等の各種流動性調整剤、酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、銅フタロシアニン、アゾ顔料、縮合多環類顔料等の各種着色剤、アクリルオリゴマー、シリコーン等の各種流展剤、ベンゾイン等の各種発泡防止剤、更には、ワックス類、カップリング剤類、酸化防止剤、磁性粉等をはじめとする各種添加剤及び各種機能性材料が熱硬化性樹脂粉体に含有されていても良い。

【0036】熱硬化性樹脂粉体の平均粒径は特に限定されないが、通常 5~100 μm 程度が好ましく、より好ましくは 15~60 μm である。平均粒径が 5 μm 未満では、アルミニウムフレークと均一にブレンドさせることが困難となる場合がある。平均粒径が 100 μm をこえる場合は塗膜表面の平滑性が阻害され、良好な外観が得られないおそれがある。

【0037】熱硬化性樹脂粉体を添加する場合は、熱硬化性樹脂粉体と混合されるアルミニウムフレークの量が、熱硬化性樹脂粉体 100 重量部当たり通常 1~40 重量部程度、特に 2~20 重量部となるように熱硬化性樹脂粉体を配合すればよい。アルミニウムフレークの量が 1 重量部未満では十分なメタリック感及び光輝感が得られないおそれがある。また、基材を隠蔽するために塗装厚を大きくする必要がある。40 重量部をこえる場合は、コストアップになると共に、塗膜の平滑性が失われ、外観が悪くなるおそれがある。

【0038】上記した熱硬化性樹脂粉体を製造するには、例えば、樹脂、硬化剤、及び必要に応じて添加する充填剤等の原材料組成物を用意し、これをまずミキサー、ブレンダー等を用いてドライブレンドする。混合後、ニーダーにより原材料を熔融混練し、冷却する。次に、機械式又は気流式の粉碎機を用いて冷却済の熔融混練物を粉碎し、その後、気流式分級機により分級して、熱硬化性樹脂粉体を得ることができる。上記方法の他にも、スプレードライ法や重合法によっても熱硬化性樹脂粉体を製造することができる。

【0039】上記方法により得られた熱硬化性樹脂粉体とアルミニウムフレークの混合方法については特に限定されず、公知の方法を使用することができ。例えば、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速ミキサー、ブレンダー等を用いて混合する方法が好ましい。

【0040】本発明における粉体塗料組成物では、必要に応じて着色顔料を添加しても良い。例えばキナクリド

ンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンイエロー、カーボンブラック、ベリレン、アゾレーキ等の有機顔料、酸化鉄、酸化チタン、コバルトブルー、亜鉛華、群青、酸化クロム、マイカ、黄鉛等の無機顔料が挙げられる。これらの着色顔料は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0041】これらの他、紫外線吸収剤、増粘剤、静電気除去剤、分散剤、酸化防止剤、艶出し剤、界面活性剤、合成保存剤、潤滑剤、可塑剤、硬化剤、フィラー（強化剤）等を必要に応じて粉体塗料組成物に添加することもできる。

【0042】本発明の粉体塗料組成物を塗装する方法としては、予め塗装表面をプラスト処理、化成処理等の公知の処理を施した上で粉体塗料組成物を付着させ、その後加熱硬化させることが好ましい。

【0043】被塗装材（基材）としては、特に制限されないが、焼き付けにより変形、変質等が発生しないものが好ましい。例えば公知の鉄、銅、アルミニウム、チタン等の金属及び各種合金等が好ましいものとして挙げられる。具体的な形態としては、例えば金属又は金属合金製の板、箔、棒、パイプ、部品等が挙げられ、それらは例えば車体、事務用品、家庭用品、スポーツ用品、建築材料、電気製品等に利用される。

【0044】粉体塗料組成物を基材表面に付着させるには、例えばコロナ放電方式、摩擦帯電方式等の公知の粉体塗着方法を用いることができる。

【0045】加熱温度は、用いる熱硬化性樹脂粉体の種類等に応じて適宜設定できるが、通常は120℃以上、好ましくは150～230℃とすれば良い。加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択することができるが、一般的には1分以上、好ましくは5～30分間とすれば良い。

【0046】次に、本発明におけるメタリック調塗膜及びその塗膜の輝度感の評価方法について説明する。

【0047】本発明の粉体塗料組成物により形成された塗膜は、メタリック調を有する。その厚みは限定的ではないが、通常20～100μm程度である。

【0048】塗膜中のアルミニウムフレークの含有量は通常1～20重量％程度、好ましくは4～10重量％である。

【0049】上記塗膜は、光輝感、輝度感及びメタリック感の評価パラメータである β/α の値が150以上であることが好ましい。

【0050】この評価パラメータ、即ち β/α は次の式1

$$L = [\beta / (\theta^2 + \alpha)] + \gamma \quad (\text{式1})$$
（ここでLは分光光度計（商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製）を用いて観測角 θ で測色した明度指数（ $L^*a^*b^*$ 表色系）、 θ は観測角 α 、 β 及び γ は定数）から導かれるものである。式1の第1項目は、観測角 θ

に依存するメタリック特有の指向性散乱に対応し、第2項目は、観測角 θ に依存しない等方性散乱に対応するものである。視覚輝度が指向性散乱の正反射位置（ $\theta = 0$ ）でのL値、即ち β/α によく相関するため、 β/α を光輝感、輝度感及びメタリック感の評価パラメータとして利用することが可能である。

【0051】 β/α の算出に際しては、先ず α 、 β 及び γ を決定する必要がある。本発明では、先ず観測角 θ が15度、25度、45度、75度及び110度における実測L値を測定し、それら θ 及びL値の関係が式1に従うものと仮定して最小自乗法で α 、 β 及び γ を決定する。

【0052】即ち、図1に示すように、上記式が描く曲線において、できるだけ実測値がこの曲線上を通るような α 、 β 及び γ を求める。そのために、 α 、 β 及び γ に仮数を代入して、計算値と実測L値の残差平方和が最小となるような α 、 β 及び γ の解をソルバーで決定するという操作を行う。

【0053】

【発明の効果】本発明の粉体塗料組成物により、従来の粉体塗装では得ることができなかった優れたメタリック感、光輝感、表面光沢等を有するメタリック調塗膜が得られる。

【0054】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明は実施例の記載の範囲に限定されるものではない。

【0055】顔料調製1

アルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640 NS」東洋アルミニウム株式会社製 アルミニウムフレークの平均粒径：17μm）の揮発成分をイソパラフィン系溶剤（商品名「メルベユ20」昭和シェル石油株式会社製、以下、「メルベユ」と略記する。）で置換したペースト（不揮発成分：56.3%）213.3重量部を578.7重量部のメルベユに分散させた。これにスチレン22.9重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート（商品名「TMP-3A」大阪有機化学製）2.0重量部を溶解攪拌しながら73℃に加熱し、30分間インキュベートした。重合開始剤AIBN 0.11重量部をメチルエチルケトン（MEK）2.0重量部に溶解させた開始剤溶液を添加し、73℃にて1時間反応させた。さらに開始剤溶液（AIBN：0.20重量部/MEK：2.1重量部）を添加し1時間反応させた後、開始剤溶液（AIBN：0.41重量部/MEK：3.0重量部）を添加してさらに4時間反応させた。得られた分散液をろ過、洗浄、乾燥工程を経て粉体化し、ドライブレンド用顔料（顔料（1））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク100g当たり5.2gであった。

【0056】顔料調製2

ポリスチレンペレット（商品名「GP-1-301」東洋スチレン株式会社製 Mw: 230000）24.0 重量部をベンゼン 350.0 重量部に溶解攪拌しながらメルベユ 239.3 重量部を添加した。更にアルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640NS」東洋アルミニウム株式会社製）の揮発部分をメルベユで置換したペースト（不揮発成分：59.1%）215.6 重量部を添加して分散させた。85~110℃に加温すると、沸点の低いベンゼンが優先的に蒸発するのでこれを留去した。最後に減圧して完全にベンゼンを留去した後、ろ過、洗浄及び乾燥工程を経て粉体化させ、100 μm スクリーンでポリスチレン単独析出物を除去し、ドライブレンド用顔料（顔料（2））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 4.6 g であった。

【0057】顔料調製 3

アルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640NS」東洋アルミニウム株式会社製）の揮発成分をメルベユで置換したペースト（不揮発成分：56.3%）213.3 重量部を 578.7 重量部のメルベユに分散させた。これにスチレン 12.1 重量部、メチルメタクリレート 10.4 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 2.0 重量部を溶解攪拌しながら 74℃に加温し、30 分間インキュベートした。重合開始剤 AIBN 0.10 重量部をメチルエチルケトン（MEK）2.0 重量部に溶解させた開始剤溶液を添加し、74℃にて 1 時間反応させた。更に開始剤溶液（AIBN: 0.20 重量部 / MEK: 2.0 重量部）を添加し 1 時間反応させた後、開始剤溶液（AIBN: 0.40 重量部 / MEK: 3.0 重量部）を添加してさらに 4 時間反応させた。得られた分散液をろ過、洗浄、乾燥工程を経て粉体化し、ドライブレンド用顔料（顔料（3））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 6.3 g であった。

【0058】顔料調製 4

アルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640NS」東洋アルミニウム株式会社製 不揮発成分 66.5%）180.4 重量部を出発原料にエポキシ化ポリブタジエン及びトリメチロールプロパントリアクリレートを用いて共重合体樹脂を被覆させた。具体的には、該アルミニウムフレーク含有ペースト 180.4 重量部を 593.4 重量部のミネラルスピリット（M. S.）に分散させ、これにエポキシ化 1, 2-ポリブタジエン 4.2 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 9.7 重量部とアクリル酸 0.9 重量部を溶解攪拌しながら 80℃に加温した。AIBN 0.7 重量部をミネラルスピリット（M. S.）9.2 重量部に分散させた開始剤分散液を添加し、80℃にて 6 時間反応させた。反応終了時に抜き取り検査を行ったところ共重合体樹脂の被覆量はアルミニウムフレーク 100 g 当たり 14.5

g であった。続いてスラリーを 80℃に加温し、トリメチロールプロパントリアクリレート 1.0 重量部を添加し 30 分間インキュベートした。さらにスチレン 11.0 重量部を添加した後、開始剤分散液（AIBN: 0.43 重量部 / M. S. : 6.9 重量部）を添加し、80℃で 6 時間反応させた。得られた分散液をろ過、洗浄及び乾燥工程を経て粉体化し、ドライブレンド用顔料（顔料（4））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 17.3 g であった。ポリスチレン系樹脂による樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 2.8 g であった。

【0059】比較顔料調製 1

アルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640NS」東洋アルミニウム株式会社製 不揮発成分：59.0%）203.3 重量部を 579.1 重量部のミネラルスピリット（M. S.）に分散させた。これにメチルメタクリレート 22.0 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 2.0 重量部を溶解攪拌しながら 74℃に加温し、30 分間インキュベートした。AIBN 0.10 重量部をミネラルスピリット（M. S.）3.0 重量部に分散させた開始剤分散液を添加し、74℃にて 1 時間反応させた。さらに開始剤分散液（AIBN: 0.20 重量部 / M. S. : 5.7 重量部）を添加して 1 時間反応させた後、開始剤分散液（AIBN: 0.40 重量部 / M. S. : 5.0 重量部）を添加してさらに 3 時間反応させた。得られた分散液をろ過、洗浄及び乾燥工程を経て粉体化し、ドライブレンド用顔料（比較顔料（1））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウム 100 g 当たり 11.8 g であった。

【0060】比較顔料調製 2

アルミニウムフレーク含有ペースト（商品名「7640NS」東洋アルミニウム株式会社製 不揮発成分：59.0%）203.3 重量部を 578.0 重量部のミネラルスピリット（M. S.）に分散させた。これにアクリル酸 15.8 重量部及びトリメチロールプロパントリアクリレート 2.0 重量部を溶解攪拌しながら 75℃に加温し、30 分間インキュベートした。AIBN 0.10 重量部をミネラルスピリット（M. S.）5.0 重量部に分散させた開始剤分散液を添加し、75℃にて 25 分間反応させた。得られた分散液をろ過、洗浄及び乾燥工程を経て粉体化し、ドライブレンド用顔料（比較顔料（2））とした。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 1.3 g であった。

【0061】比較顔料 3

市販のドライブレンド用顔料（商品名「PCF7640」東洋アルミニウム株式会社製、平均粒径：18 μm）をそのまま比較顔料（3）として使用した。本顔料の樹脂被覆量は、アルミニウムフレーク 100 g 当たり 14.0 であった。

【0062】実施例 1

顔料調製1で得た顔料(1) 5.3重量部と熱硬化性樹脂粉体(商品名「Teodur PE785-900」久保孝ペイント株式会社製 平均粒径: $42\mu\text{m}$) (以下、熱硬化性樹脂粉体(1)と表記) 94.7重量部とを卓上型Vブレンダーによって3分間混合して粉体塗料組成物を調製した。粉体塗装は、コロナ放電式静電粉体塗装機(商品名「MXR-100VT-mini」松尾産業株式会社製)を用いて行い、その後 190°C で20分間焼き付けをすることにより塗板を作成した。塗膜厚の実測値は $47\mu\text{m}$ であった。塗膜の色調は、(商品名「X-Rite MA68」X-Rite社製)で測定したL値から算出されるパラメータ β/α で評価した。 α 、 β 及び γ の算出にあたっては、Microsoft社の「Excel」を用い、ソルバーで α 、 β 及び γ に仮数を代入したときの計算値と実測値の残差平方和が最小となるように計算した。尚、 β/α は塗板の輝度感やメタリック感に対応したパラメータである。実験の結果を表1に示す。表1には、塗料のAl含量及び塗膜のAl含量を併せて示す。

【0063】実施例2

顔料調製1で得た顔料(1) 10.5重量部と熱硬化性樹脂粉体(1) 89.5重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $35\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。また、X-Riteによる実測L値及び近似結果の観測角依存性を図1に示す。

【0064】実施例3

顔料調製2で得た顔料(2) 9.5重量部と熱硬化性樹脂粉体(1) 90.5重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $36\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。

【0065】実施例4

顔料調製3で得た顔料(3) 10.6重量部と熱硬化性樹脂粉体(1) 89.4重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $43\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。

【0066】実施例5
顔料調製4で得た顔料(4) 11.7重量部と熱硬化性樹脂粉体(1) 88.3重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $59\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。

【0067】実施例6

顔料調製1で得た顔料(1) 9.6重量部と下記方法で製造した熱硬化性樹脂粉体(2) 90.4重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した。焼き付け条件を 200°C 、10分間とした以外は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $30\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。

【0068】熱硬化性樹脂粉体(2)の製造方法は次の通りである。

【0069】粉体塗料用ポリエステル(商品名「クリルコート690」ダイセル・ユーシービー株式会社製) 3215.5重量部、イソシアネート系架橋剤(商品名「B1530」デグスター・ヒュルス・ジャパン株式会社製) 436.4重量部、フロー剤(商品名「BYK366P」ビツケミー社製) 58.41重量部及びベンゾイン 21.91重量部を混合して粉碎した。これを溶融混練し粗粉碎した後、ジェットミルで粉碎し、熱硬化性樹脂粉体(2)とした。粒度分布測定の結果D50(平均粒径)は $32\mu\text{m}$ であった。

【0070】実施例7

顔料調製3で得た顔料(3) 12.3重量部と熱硬化性樹脂粉体(2) 87.7重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例6と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例6と同様に塗装した。その塗膜を実施例6と同様に評価した。塗膜厚の実測値は $27\mu\text{m}$ であった。実験の結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

粉体塗装塗板の測色結果

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AI顔料種 | | 顔料1 | 顔料1 | 顔料2 | 顔料3 | 顔料4 | 顔料1 | 顔料3 |
| 塗料のAI含量(%) | | 5.0 | 10.0 | 9.1 | 10.0 | 10.0 | 9.1 | 11.6 |
| 塗膜のAI含量(%) | | 3.3 | 6.7 | 3.3 | 5.1 | 6.6 | 8.7 | 10.1 |
| X-Rite測定 観測角と L値 | 15° | 127.66 | 143.96 | 132.39 | 137.28 | 137.01 | 142.51 | 136.58 |
| | 25° | 80.38 | 89.25 | 90.92 | 89.01 | 90.54 | 88.69 | 91.43 |
| | 45° | 49.14 | 50.90 | 52.21 | 52.86 | 56.51 | 52.17 | 56.63 |
| | 75° | 40.40 | 36.60 | 35.71 | 36.81 | 39.46 | 38.88 | 40.32 |
| | 110° | 37.09 | 32.16 | 31.99 | 32.35 | 34.42 | 34.22 | 35.20 |
| α | | 159.3 | 223.3 | 386.6 | 290.4 | 313.3 | 208.6 | 327.0 |
| β | | 36112 | 52080 | 65348 | 56397 | 57328 | 48613 | 58305 |
| γ | | 33.79 | 27.80 | 25.71 | 27.76 | 30.31 | 30.40 | 30.80 |
| 輝度感 (β/α) | | 226.7 | 233.2 | 169.0 | 194.2 | 183.0 | 233.0 | 178.3 |

【0072】比較例1

比較顔料調製1で得た比較顔料(1)11.2重量部と熱硬化性樹脂粉体(1)88.8重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は45 μ mであった。実験の結果を表2に示す。

【0073】比較例2

比較顔料調製2で得た比較顔料(2)5.1重量部と熱硬化性樹脂粉体(1)94.9重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は22 μ mであった。実験の結果を表2に示す。

【0074】比較例3

比較顔料(3)8.6重量部と熱硬化性樹脂粉体(1)91.4重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例1と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例1と同様に塗装した。その塗膜を実施例1と同様に評価した。塗膜厚の実測値は53 μ mであった。実験の結果を表2に示す。また、X-Riteによる実測L値及び近似結果の観測角依存性を図1に示す。

【0075】比較例4

比較顔料調製1で得た比較顔料(1)14.5重量部と熱硬化性樹脂粉体(2)85.5重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例6と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例6と同様に塗装した。その塗膜を実施例6と同様に評価した。塗膜厚の実測値は39 μ mであった。実験の結果を表2に示す。

20 【0076】比較例5

比較顔料調製2で得た比較顔料(2)4.5重量部と熱硬化性樹脂粉体(2)95.5重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例6と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例6と同様に塗装した。その塗膜を実施例6と同様に評価した。塗膜厚の実測値は59 μ mであった。実験の結果を表2に示す。

【0077】比較例6

比較顔料調製3で得た比較顔料(3)8.3重量部と熱硬化性樹脂粉体(2)91.7重量部とを混合して粉体塗料組成物を調製した他は、実施例6と同様に粉体塗料組成物を調整し、更に実施例6と同様に塗装した。その塗膜を実施例6と同様に評価した。塗膜厚の実測値は32 μ mであった。実験の結果を表2に示す。

【0078】

【表2】

粉体塗装塗板の測色結果

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AI顔料種 | | 比較顔料1 | 比較顔料2 | 比較顔料3 | 比較顔料1 | 比較顔料2 | 比較顔料3 |
| 塗料のAI含量(%) | | 10.0 | 5.0 | 7.5 | 13.0 | 4.4 | 7.3 |
| 塗膜のAI含量(%) | | 4.6 | 5.4 | 6.4 | 9.4 | 5.1 | 7.5 |
| X-Rite測定 観測角と L値 | 15° | 124.74 | 122.94 | 124.76 | 127.57 | 113.66 | 124.75 |
| | 25° | 91.37 | 90.19 | 89.50 | 95.30 | 84.77 | 92.34 |
| | 45° | 56.60 | 59.35 | 56.82 | 60.47 | 56.79 | 58.74 |
| | 75° | 40.87 | 44.92 | 42.02 | 42.93 | 46.04 | 43.68 |
| | 110° | 36.47 | 40.07 | 37.41 | 37.65 | 42.23 | 38.64 |
| α | | 483.4 | 448.5 | 420.6 | 560.9 | 398.1 | 490.2 |
| β | | 66917 | 58981 | 59622 | 75792 | 47156 | 65637 |
| γ | | 30.45 | 35.34 | 32.43 | 31.21 | 38.13 | 33.09 |
| 輝度感 (β/α) | | 138.4 | 131.5 | 141.8 | 135.1 | 118.5 | 133.9 |

【0079】表1及び表2に示された結果の比較

輝度感 (β/α) の値を比較すると、比較例1～6においては値は全て150未満である。しかし、実施例1～7においては値は全て150を超えている。

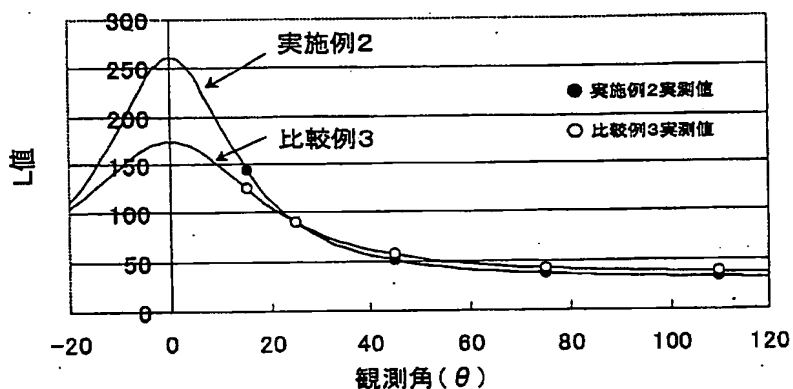
【0080】本発明に係る粉体塗料組成物から形成されるメタリック調塗膜は、他の粉体塗料組成物から形成さ

せる塗膜よりも、メタリック感、光輝感、表面光沢等が優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例2及び比較例3で得られた塗膜における実測値及び近似L値を観測角の変化に対応させて図示したものである。

【図1】



実測および近似L値の観測角依存性